タービン用高 Cr 鋼の時効およびクリープに伴う スモールパンチ試験特性の変化

渡部 康明* 山下 満男** 和泉 栄**
駒崎 慎一*** 森 幸貴****

Changes in Small Punch Test Characteristic of High Chromium Steel for Steam Turbine due to Aging and Creep

by

Yasuaki WATANABE*, Mitsuo YAMASHITA**, Sakae IZUMI**,
Shin-ichi KOMAZAKI*** and Koki MORI****

A European 10Cr cast steel, GX12CrMoWVNbN10-1-1, which has been recently used in the steam turbine components of USC power plant, was subjected to thermal aging at 610, 630, and 650°C and creep test. The small punch (SP) test was carried out at the temperature range from -196 to 80°C using those aged and creep damaged steels to examine an applicability of the SP testing technique to the assessment of aging degradation. The experimental results revealed that the maximum load and the displacement to fracture changed depending on the aging and creep conditions, respectively. The temperature corresponding to the SP fracture energy of 1 J, T_{1J} , was employed for investigating the change in ductile-brittle transition property for convenience. The T_{1J} , which changed to the higher temperature side due to aging and creep at the beginning, decreased gradually with increasing Larson-Miller parameter (LMP), resulting in the recovery of embrittlement. Laves phase was clearly observed at the initiation site of quasi-cleavage cracking and the inside of dimple on the fracture surfaces. The T_{1J} was well correlated with the number density of Laves phase, and it increased with increasing density. These results indicated that the precipitation and coarsening of Laves phase was closely associated with the change in SP ductile-brittle transition behavior. Additionally, it was also found that the tensile strength predicted based on the SP test result was relatively in good agreement with the measured one, and it had a tendency to decrease with increasing LMP.

Key words:

High chromium steel, Ductile-brittle transition property, Thermal aging, Creep, Laves phase, Small punch test

1 緒 言

火力発電プラントでは発電効率の向上に向け、蒸気温度、圧力の高温高压化が進められており、タービンに用いられる部材は低合金鋼から高 Cr 鋼へと変遷している。現在主流である超々臨界圧発電プラントの主要タービン部品には 9~12%の Cr を含有する高 Cr 鋼が使用されており、高 Cr 鋼は Mo, W 等を添加することで高いクリープ強度特性を有している。しかし、高 Cr 鋼は高温環境下にて長時間使用されると Laves 相の析出、粗大化に伴うじん性の低下、固溶強化元素の析出、組織回復に伴う強度低下など機械的特性の劣化が生じることが知られている¹⁾²⁾。そのため、長時間使用される高 Cr 鋼の機械的特性を把握することはタービンの信頼性を確保する上で重要である。

機械的特性評価には引張試験やシャルピー試験などが用いられるが、試験片サイズが大きい場合は実機損傷も大きくなるため、サンプル採取が困難である。そこで、微小試験法のひとつであるスモールパンチ（以下、SP）試験法による機械的特性評価法の開発が行われている³⁾⁴⁾。本報では超々臨界圧発電のタービン部材に使用される高 Cr 鋼について、加熱時効およびクリープ損傷材を作製し、SP 試験にて破壊特性の変化を調査し、得られた結果から劣化に伴う延性-ぜい性遷移特性、引張特性の変化を評価した。

2 供試材料および実験方法

2・1 供試材料

供試材料の化学組成を Table 1 に示す。供試材料は、タービン用改良 12%Cr 鋳鋼である欧州系材料の

† 原稿受理 令和 2 年 7 月 10 日 Received July 10, 2020

©2021 The Society of Materials Science, Japan

* 富士電機(株) 技術開発本部 〒191-8502 日野市富士町
Corporate R&D Headquarters, Fuji Electric Co., Ltd., Fuji-machi, Hino 191-8502.

** 富士電機(株) 川崎工場 発電プラント事業本部 〒210-9530 川崎市川崎区田辺新田
Kawasaki Factory, Power & New Energy Business Group, Fuji Electric Co., Ltd., Tanabeshinden, Kawasaki-ku, Kawasaki 210-9530.

*** 正 会 員 鹿児島大学 学術研究院理工学域工学系 〒890-0065 鹿児島市郡元
Research Field in Engineering, Science and Engineering Area, Research and Education Assembly, Kagoshima University, Korimoto, Kagoshima 890-0065.

**** 鹿児島大学 工学部 機械工学科 〒890-0065 鹿児島市郡元
Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kagoshima University, Korimoto, Kagoshima 890-0065.

GX12CrMoWVNbN10-1-1 を用いた。加熱時効に伴う SP 試験特性を調査するため、1095~1105℃にて焼ならし、730~735℃にて焼戻し処理を施した後、610、630、650℃の各温度にて 10000、20000h の時効材を作製した。また、応力負荷の影響を調べるため 610℃/90MPa、630℃/70MPa、650℃/50MPa の条件下で 10000hr のクリープ試験を実施し、クリープ損傷材を作製した。

2・2 実験方法

SP 試験治具の概略図を Fig. 1 に示す。SP 試験片として $\phi 8.0 \times t0.5 \pm 0.005\text{mm}$ の微小ディスク試験片を採取し、試験片表面の最終仕上げ加工は $0.03\mu\text{m}$ アルミナ砥粒にて鏡面仕上げとした。試験片を上下部ダイ間にセットし、ボルトにてダイを締付固定した後、 $\phi 2.38\text{mm}$ の鋼球を試験片上面にセットし、所定の試験温度に 10 分間保持した。その後、電動アクチュエータにより変位速度 0.2mm/min にて試験片に荷重を負荷した。試験温度範囲は $-196 \sim 80^\circ\text{C}$ であり、 -196°C は液体窒素、 -150°C 、 -100°C 、 -50°C 、 0°C は液体窒素とイソペンタンの混合液を用い、 50°C 、 80°C は温水を用いて試験温度を調整した。パンチャーに取り付けたロードセルおよび変位計から荷重-変位曲線を求め、荷重が最大荷重から 20% 低下した点を破壊と定義し、破壊に至るまでの変位と荷重の面積から SP 破壊エネルギーを算出した。

Table 1 Chemical composition (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
0.13	0.20	0.87	0.019	0.009	9.89	0.94
Ni	Al	V	W	Nb	N	
0.71	0.001	0.23	1.049	0.05	0.042

Fig. 1 Schematic view of specimen holder.

3 実験結果および考察

3・1 時効およびクリープに伴う硬さ、組織の変化

Fig. 2 に SEM 反射電子像にて撮影した、焼戻しまま材および $650^\circ\text{C}/20000\text{h}$ 時効材の粒界三重点における組織写真を示す。本鋼種は焼戻しマルテンサイト組織を呈している。焼戻しまま材は粒界、粒内に微細な炭化物の析出が認められた。一方、時効材は新たに Laves 相 (図中の白い $1\mu\text{m}$ 程度の析出物) が粒界、粒内に析出していた。

時効およびクリープに伴う硬さ変化について Larson-Miller パラメータ (LMP) にて整理した結果を Fig. 3 に示す。ここで、本鋼種の材料特性および析出状態は時効温度および時間により変化するため、温度、時間の効果を統一的に表現できる LMP を用いた。時効材は LMP の増加に伴い軟化傾向を示し、高温、長時間側では硬さ変化が軽微である。また、クリープ損傷材は時効材に比べ、硬さは著しく低下しており、応力負荷による軟化の促進が認められる。

時効およびクリープに伴う Laves 相の析出状態の変化として、Laves 相の平均粒面積と個数密度を LMP にて整理した結果をそれぞれ Fig. 4、5 に示す。なお、平均粒面積は SEM 反射電子像にて旧オーステナイト粒界の三重点を 5000 倍にて 3~5 視野撮影し、視野中の Laves 相について画像処理を用いて定量化した全析出面積を析出個数で除した平均値である。個数密度は同観察視野中の Laves 相の析出個数を定量化し、視野面積にて除した平均値である。時効材の Laves 相の平均粒面積は LMP の増加に伴い単調に増加しており、時効に伴う Laves 相の粗大化が認められる。クリープ損傷材の Laves 相の平均粒面積は時効材に比べ、高温、長時間側にて増加しており、応力負荷による Laves 相の粗大化促進が認められる。一方、Laves 相の個数密度は LMP の増加に伴い減少する傾向が認められ、時効材に比べクリープ損傷材のほうが高温長時間側にて僅かに小さいが、ばらつきも考慮すると明瞭な差異とはいえない。

Fig. 2 SEM micrographs of (a) as-tempered and (b) $650^\circ\text{C}/20000\text{h}$ aged.

Fig. 3 Changes in Vickers hardness with aging and creep.

Fig. 4 Changes in particle area of Laves phase with aging and creep.

Fig. 5 Changes in number density of Laves phase with aging and creep.

3・2 時効およびクリープに伴う SP 試験特性の変化

SP 試験結果に及ぼす試験温度の影響の一例として、630°C/20000h 時効材の荷重-変位曲線を Fig. 6 に示す。-196°C から -50°C の範囲では試験温度の増加に伴い最大荷重は高くなり、破断時の変位は増大している。-50°C に比べ 20°C、80°C では最大荷重および破断変位は低下している。-150°C、-50°C、20°C の試験後の SP 試験片外観を Fig. 7 に示す。-150°C では試験片中央付近で放射線状に破壊が生じていたが、-50°C および 20°C ではボールと試験片が接触する円周上に沿って破壊が生じている。微視的な破面様相は後述するが、-50°C 以下は延性、ぜい性の混合破面を呈していることから、延性-ぜい性遷移域と考えられる。-50°C 以上ではディンプルを伴う粒内延性破面を呈していることから上部棚と考えられる。

荷重-変位曲線に及ぼす時効時間とクリープの影響の一例として、室温における荷重-変位曲線の変化を Fig. 8 に示す。時効温度 610°C、630°C では時効時間の増加に伴う最大荷重の低下および破断変位の減少がみられる。650°C では時効時間の増加に伴い最大荷重および破断変位は増

加している。クリープ損傷材は、同時効時間である 10000h 時効材に比べ、610°C/90MPa は最大荷重がわずかに低下しているが、破断延性はわずかに増加している。630°C/70MPa および 650°C/50MPa では応力負荷により最大荷重、破断延性ともに低下がみられる。

Fig. 6 Load-displacement curves at various temperatures.

Fig. 7 Exterior photos of specimens tested at (a) -150°C, (b) -50°C and (c) 20°C.

Fig. 8 Changes in load-displacement curve with aging and creep at (a) 610°C, (b) 630°C and (c) 650°C.

3・3 時効およびクリープに伴う SP 遷移特性の変化

SP 試験における延性-ぜい性遷移特性に及ぼす時効時間とクリープの影響の一例として、610℃時効材およびクリープ損傷材の SP 延性-ぜい性遷移曲線を Fig. 9 に示す。-196℃から-50℃の温度域では、試験温度の増加に伴い SP 破壊エネルギーは増加していることから、遷移域と考えられる。遷移域において、610℃時効材およびクリープ損傷材の SP 破壊エネルギーは焼戻しまま材に比べ低下しており、時効およびクリープに伴うぜい化傾向を示している。焼戻しまま材の SP 破壊エネルギーが最大となる-50℃以上の温度域では、試験温度の増加に伴い SP 破壊エネルギーは低下傾向を示している。後述する破面観察の結果と合わせ、-50℃以上の温度域は上部棚と考えられる。上部棚についても焼戻しまま材に比べ、時効材およびクリープ損傷材ともにばらつきはあるものの、全体的に SP 破壊エネルギーは低下している。この結果から、遷移域および上部棚ともに時効およびクリープに伴うぜい化傾向を示している。なお、時効時間の増加あるいは応力負荷による遷移域の SP 破壊エネルギーの変化に顕著な差異はみられなかった。

他の劣化条件を含めた SP 試験における延性-ぜい性遷移特性を Table 2 に示す。ここで、SP 遷移温度の SPDBTT ($T_{Em/2}$) は延性-ぜい性遷移曲線における最大 SP 破壊エネルギー E_m の 1/2 の値に相当する温度であり、従来報告されている SPDBTT と同様の定義である⁷⁾。SPDBTT (T_{1J}) は SP 破壊エネルギー $E_{sp}=1$ (J) に相当する温度である。610℃および 650℃時効材では、10000h 時効材に比べ 20000h 時効材の SPDBTT ($T_{Em/2}$) は低温側へと移行しており、延性の回復傾向を示している。一方、SPDBTT (T_{1J}) は時効により全体的に高温側へと移行しており、ぜい化傾向がみられる。今回、延性-ぜい性遷移挙動がより明瞭に表現されている SPDBTT (T_{1J}) を延性-ぜい性遷移挙動の指標として採用した。

SP 試験における延性-ぜい性遷移温度に及ぼす時効およびクリープの影響として SPDBTT (T_{1J}) を LMP にて整理した結果を Fig. 10 に示す。時効材およびクリープ損傷材の SPDBTT (T_{1J}) は焼戻しまま材に比べ、高温側に位置しており、時効およびクリープに伴うぜい化傾向がみられる。しかし、LMP の増加に伴い SPDBTT (T_{1J}) は全体的に徐々に低温化しており、延性が回復していく傾向にある。クリープ損傷材と同温度の時効材を比較すると、610℃、630℃クリープ損傷材の SPDBTT (T_{1J}) はわずかに高温側に位置しているが、650℃クリープ損傷材は時効材とほぼ同等の温度である。そのため、SP 試験における延性-ぜい性遷移挙動に及ぼす応力負荷の影響については今回の結果から明確なことは言えない。

このように、本鋼種の SP 試験における延性-ぜい性遷移特性は時効およびクリープに伴いぜい化傾向を示すが、高温長時間側では徐々に延性が回復するという結果が得られた。

Fig. 9 Effects of thermal aging and creep on SP ductile-brittle transition curve.

Table 2 SP fracture properties.

Temp. (°C)	Stress (MPa)	Time (h)	E_m (J)	SPDBTT (°C)	
				$T_{Em/2}$	T_{1J}
—	—	—	1.88	-142	-135
610	—	10000	1.49	-132	-109
	—	20000	1.44	-150	-108
	90	10000	1.40	-139	-103
630	—	10000	1.61	-146	-126
	—	20000	1.65	-134	-112
	70	10000	1.55	-143	-115
650	—	10000	1.73	-140	-131
	—	20000	1.65	-150	-128
	50	10000	1.65	-157	-130

Fig. 10 SPDBTT (T_{1J}) plotted as a function of LMP.

3・4 SP 試験後の破壊状況

焼戻しまま材と 650℃/10000h 時効材の上部棚 (20℃)、遷移域 (-100℃, -196℃) における微視的な破面観察写真を Fig. 11 に示す。焼戻しまま材の写真(a)20℃および(b)-100℃における破面形態はディンプルを伴う粒内延性破面であり、ディンプル内に微細な析出物が認められた。写真(c)-196℃では粒内擬へき開割れを呈しており、擬へき開割れの起点に明瞭な析出物等は認められなかった。一方、時効材の写真(d)20℃における破面形態は焼戻しまま材と

同様、ディンプルを伴う粒内延性破面を呈していたが、ディンプル内に微細な析出物の他、粗大な Laves 相が認められた。遷移域の写真(e)-100°Cおよび(f)-196°Cにおける破面形態は典型的な粒内擬へき開割れを呈していた。一部粒界割れが観察された時効材もあったが、焼戻しまま材と異なり時効材の擬へき開割れ起点には Laves 相が観察された。

SP 試験における延性-ぜい性遷移特性に及ぼす Laves 相の析出状態の影響として、SPDBTT (T_{11}) と Laves 相の個数密度の関係を整理し Fig. 12 に示す。同図からわかるように、多少ばらつきはあるものの、Laves 相の個数密度と SPDBTT (T_{11}) の間には比較的良好な相関が認められ、Laves 相の個数密度の増加に伴い SPDBTT (T_{11}) が高温化している。

Fig. 11 Fracture surfaces of as-tempered and 650°C/10000h aged at test temperatures of (a, d) 20°C, (b, e) -100°C, (c, f) -196°C.

Fig. 12 SPDBTT (T_{11}) plotted as a function of number density of Laves phase.

3・5 時効に伴う引張特性の変化

Garcia ら⁸⁾は、SP 試験結果に基づき、式 (1) および式 (2) を用いることで降伏強度および引張強度を予測できると報告している。

$$\sigma_y = 0.346 * \frac{F_e(0.05)}{h_0^2} \quad (1)$$

$$\sigma_B = 0.277 * \frac{F_m}{u_m * h_0} \quad (2)$$

ここで、 $F_e(0.05)$ は室温における SP 荷重-変位曲線における初期傾斜と並行な線を変位 0.05mm から引き、その線と荷重-変位曲線との交点の荷重、 F_m は荷重-変位曲線における最大荷重、 u_m は最大荷重時の変位、 h_0 は初期板厚である。焼戻しまま材で得られている室温における降伏強度および引張強度と式 (1)、(2) を用いて算出したものの関係を Garcia らの結果と合わせてそれぞれ Fig. 13, 14 に示す。本試験の結果も Garcia らの結果と比較的良好一致しており、これは、式 (1) および式 (2) を用いることで SP 試験により本鋼種の引張特性を評価可能であることを示唆している。式 (2) を用いて時効材およびクリープ損傷材の室温における引張強度を予測し、LMP にて整理したものを Fig. 15 に示す。時効材の引張強度は LMP の増加に伴いわずかに低下している。また、クリープ損傷材は時効材とほぼ同等であり、クリープの影響はほとんど認められない。

Fig. 13 Relationship between yield strength and $0.346Fe(0.05)/h_0^2$.

Fig. 14 Relationship between tensile strength and $0.277F_m/(u_m \cdot h_0)$.

Fig. 15 Tensile strength plotted as a function of LMP.

3・6 考察

前節までに述べてきたとおり, 時効材の遷移域におけるぜい性破面には Laves 相を起点とした擬へき開割れが観察され, 上部棚域ではディンプル内で粗大な Laves 相を確認することができた. また, 遷移域においては, 焼戻しまま材に比べ時効材およびクリープ損傷材の SP 破壊エネルギーが減少し, SP 延性-ぜい性遷移温度 (SPDBTT (T_{II})) も全体的に低温側へシフトした. さらには, SPDBTT (T_{II}) と Laves 相個数密度との間には良好な関係があり, 個数密度の減少に伴い SPDBTT (T_{II}) が低温側へシフトし延性が回復する傾向が認められた.

得られた結果は, 本鋼の加熱時効およびクリープに伴うぜい化あるいは延性-ぜい性遷移特性の劣化が, Laves 相の析出性状と密接に関係していることを示唆している. Laves 相の個数密度減少に伴う延性回復の理由としては, Laves 相起点の擬へき開割れの発生確率の低下が挙げられるが, Laves 相の個数密度減少すなわち凝集・粗大化による析出強化能の低下に加え, マルテンサイトラス幅の

増加や転位密度の減少による軟化 (強度低下) も重要な役割を果たしているものと思われ, その詳細な機構の解明は今後の課題である.

4 結 言

タービン用改良 12%Cr 鋳鋼である GX12Cr MoWVNbN10-1-1 の加熱時効およびクリープに伴う SP 破壊特性の変化を調査し, 延性-ぜい性遷移特性, 引張特性の変化を評価した結果, 以下の知見を得た.

(1) 加熱時効とクリープにより粒界・粒内に Laves 相が析出し, その平均粒面積と個数密度は LMP の増加とともにそれぞれ増加および減少した. また, 硬さは加熱時効に伴い単調に低下し, 応力負荷 (クリープ) による軟化の促進効果が認められた.

(2) 最大破壊エネルギーを含めた遷移域および上部棚における SP 破壊エネルギーは加熱時効とクリープによって減少した. SP 破壊エネルギーが 1 J となる温度を SP 延性-ぜい性遷移温度と定義 (SPDBTT (T_{II})) しその変化を調べたところ, 加熱時効とクリープによって高温側にシフトした遷移温度が高温長時間側では徐々に低下し延性が回復していくという結果が得られた.

(3) 時効材の破面観察の結果, ディンプルの内部や擬へき開割れの起点には Laves 相が観察された. また, SPDBTT (T_{II}) と Laves 相の個数密度の間には良好な関係が認められ, 個数密度の増加とともに SPDBTT (T_{II}) も単調に上昇した. このようなことから, 上述した遷移温度の高温側へのシフト (ぜい化) とその後の回復挙動には Laves 相の析出・粗大化挙動が密接に関与しているものと考えられた.

(4) SP 試験結果に基づいて予測した降伏強度や引張強度は実測値と比較的良く一致した. 時効材とクリープ損傷材における引張強度を SP 試験結果に基づいて予測した結果, LMP の増加とともに徐々に低下する傾向が認められた.

参 考 文 献

- 1) S. Komazaki, S. Kishi, T. Shoji, H. Chiba and K. Suzuki, "Thermal aging embrittlement of W alloyed 9%Cr ferritic steels and its evaluation by electrochemical Technique", Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.49, No.8, pp.919-926 (2000).
- 2) T. Onizawa, Y. Nagae and K. Kikuchi, "Effect of trace amount tungsten on long-term material properties of high Cr steels", Tetsu-to-Hagane, Vol.100, No.8, pp.999-1005 (2014).
- 3) S. Komazaki, K. Mori, Y. Watanabe, M. Yamashita and S. Izumi, "Change in small punch test property of 12%Cr ferritic steels used for turbine due to thermal aging and creep", JSME, M&M2017, OS1215.
- 4) T. Misawa, T. Adachi, M. Saito and Y. Hamaguchi, "Small punch tests for evaluating ductile-brittle transition behavior of irradiated ferritic steel", Journal of Nuclear Materials, Vol.150, pp.194-202 (1987).

- 5) X. Jia and Y. Dai, "Small punch tests on martensitic/ferritic steels F82H, T91 and Optimax-A irradiated in SINQ Target-3", Journal of Nuclear Materials, Vol.323, pp.360-367 (2003).
- 6) T. Matsushita, M. L. Saucedo, M. Yotsutsuji, T. Shoji and H. Takahashi, "Correlation between a charpy v-notch impact test and a small punch test in ductile-brittle fracture mode transition behavior", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series A, Vol.55, No.515, pp.1619-1622 (1989).
- 7) T. Sugimoto, K. Doki, S. Komazaki and T. Misawa, "Evaluation of toughness and creep properties of aged main valve CrMoV casting steel by using small punch specimens", Tetsu-to-Hagane Vol.91, No.4 pp.408-414 (2005).
- 8) T. E. Garcia, C. Rodriguez, F. J. Belzunce and C. Suarez, "Estimation of the mechanical properties of metallic materials by means of the small punch test", Journal of Alloys and Compounds, Vol.582, pp.708-717 (2014).